

***IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE***

Applicant: Satoshi OKAMOTO et al.  
Title: HIGH DIELECTRIC RESIN  
COMPOSITION  
Appl. No.: Unassigned  
Filing Date: 1/26/2004  
Examiner: Unassigned  
Art Unit: Unassigned

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
PO Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

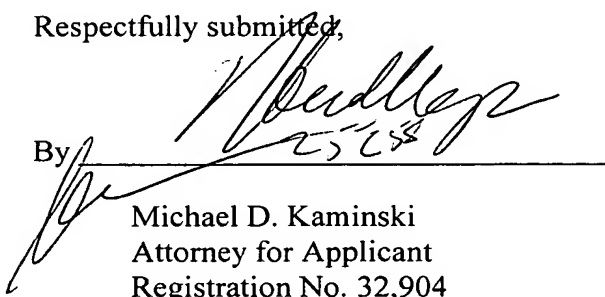
- Japanese Patent Application No. 2003-021597 filed 1/30/2003.

Respectfully submitted,

Date: January 26, 2004

FOLEY & LARDNER  
Customer Number: 22428  
Telephone: (202) 672-5490  
Facsimile: (202) 672-5399

By

  
Michael D. Kaminski  
Attorney for Applicant  
Registration No. 32,904



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    1 月 3 0 日  
Date of Application:

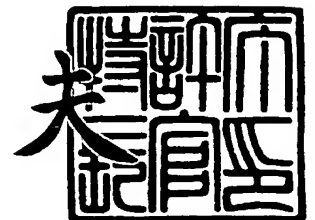
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 2 1 5 9 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 2 1 5 9 7 ]

出      願      人                      住友化学工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月    4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155350

【提出日】 平成15年 1月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/00  
C08J 5/18

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 片桐 史朗

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 岡本 敏

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100119471**【弁理士】****【氏名又は名称】** 榎本 雅之**【電話番号】** 06-6220-3405**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 010238**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0212949**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高誘電樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高誘電フィラーと樹脂とを含有してなり、該高誘電フィラーの比誘電率が下記式（１）及び（２）を満足することを特徴とする高誘電樹脂組成物。

$$[(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}]_{\text{MAX}} \leq 0.03 \quad (1)$$

$$40 \leq \epsilon_{25} \leq 1000 \quad (2)$$

（式中、 $\epsilon_T$ は温度  $T$  における高誘電フィラーの比誘電率を表わし、 $T$  は  $-20^{\circ}\text{C}$  以上  $80^{\circ}\text{C}$  以下であり、 $\epsilon_{25}$  は温度  $25^{\circ}\text{C}$  における高誘電フィラーの比誘電率を表わし、 $[(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}]_{\text{MAX}}$  は比誘電率変化量  $(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}$  の絶対値の最大値を表わす。）

【請求項 2】

さらに、溶媒を含有してなる請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

樹脂が、芳香族液晶ポリエステルである請求項 1 または 2 記載の組成物。

【請求項 4】

全溶媒量に対する、ハロゲン置換フェノール化合物成分の含有量が 3 0 重量% 以上である請求項 2 または 3 記載の組成物。

【請求項 5】

請求項 2 ～ 4 のいずれかに記載の組成物を支持体上に流延し、溶媒を除去して得られることを特徴とする高誘電樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高誘電樹脂組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

近年、情報通信機器の分野において、基材内蔵コンデンサーやアンテナ等の用

途に利用される周波数の高周波化（100MHz以上）に伴い、誘電率が高く、且つ誘電正接が小さい高誘電樹脂フィルムを製造し得る樹脂組成物が求められている。

従来まで、樹脂にチタン酸バリウムやチタン酸ストロンチウム等の高誘電フィラーを充填させた樹脂組成物を用いて誘電率が高い（比誘電率5以上）高誘電樹脂フィルムを製造することは可能であったが、誘電率が高くなるに伴って誘電正接も増加するという問題があった（非特許文献1）。

### 【0003】

#### 【非特許文献1】

電子材料 2002年9月 第29頁 工業調査会 編

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、誘電率が高く、且つ誘電正接が小さい高誘電樹脂フィルムを製造し得る樹脂組成物を提供することにある。

### 【0005】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記したような問題を解決し得る樹脂組成物を見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、比誘電率が下記式（1）及び（2）を満足する高誘電フィラーと樹脂とを含有してなる樹脂組成物が誘電率が高く、且つ誘電正接が小さい高誘電樹脂フィルムを製造し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、高誘電フィラーと樹脂とを含有してなり、高誘電フィラーの比誘電率が下記式（1）及び（2）を満足することを特徴とする高誘電樹脂組成物を提供するものである。

$$[(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}]_{\text{MAX}} \leq 0.03 \quad (1)$$

$$40 \leq \epsilon_{25} \leq 1000 \quad (2)$$

（式中、 $\epsilon_T$ は温度Tにおける高誘電フィラーの比誘電率を表わし、Tは-20℃以上80℃以下であり、 $\epsilon_{25}$ は温度25℃における高誘電フィラーの比誘電率を表わし、 $[(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}]_{\text{MAX}}$ は比誘電率変化量 $(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}$ の絶対値の最大値を表わす。）

### 【0006】

**【発明の実施の形態】**

以下、本発明について説明する。

本発明に使用される樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、非晶性ポリアリレート、芳香族液晶ポリエステル等のポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリフェニルエーテル及びその変性物などが挙げられる。

中でも、耐熱性の観点から、ポリイミド樹脂、芳香族液晶ポリエステルが好ましく使用され、吸湿性の低い芳香族液晶ポリエステルがより好ましく使用される。

**【0007】**

芳香族液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルであり、450℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものである。

芳香族液晶ポリエステルとしては、例えば、

- (1) 芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および芳香族ジオールの組み合わせからなるもの、
- (2) 異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸からなるもの、
- (3) 芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの、
- (4) ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させたものなどが挙げられる。

なお、これらの芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸及び芳香族ジオールの代わりに、それらのエステル形成性誘導体を使用してもよい。

**【0008】**

カルボン酸のエステル形成性誘導体としては、例えば、カルボキシル基が、ポリエステル生成反応を促進するような、酸塩化物、酸無水物などの反応性が高い誘導体となっているもの、カルボキシル基がエステル交換反応によりポリエステルを生成するようなアルコール類やエチレングリコールなどとエステルを形成し

ているものなどが挙げられる。

また、フェノール性水酸基のエステル形成性誘導体としては、例えば、エステル交換反応によりポリエステルを生成するように、フェノール性水酸基がカルボン酸類とエステルを形成しているものなどが挙げられる。

#### 【0009】

また、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および芳香族ジオールは、エステル形成性を阻害しない程度であれば、塩素原子、フッ素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基などで置換されていてもよい。

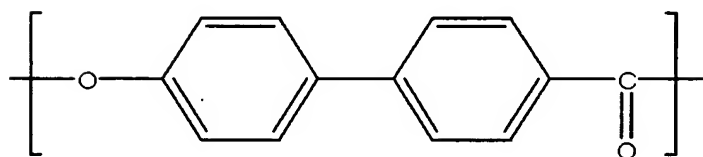
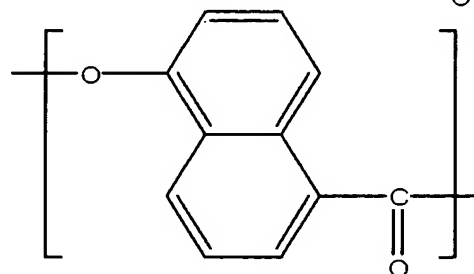
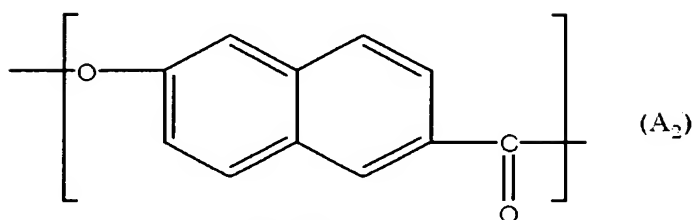
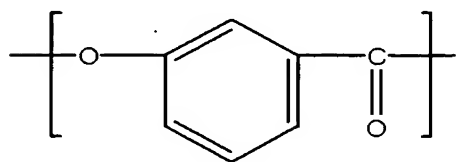
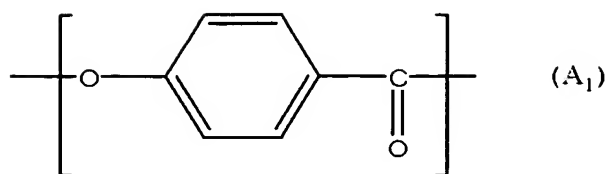
#### 【0010】

芳香族液晶ポリエステルの繰り返し構造単位としては、下記のを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0011】

芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：

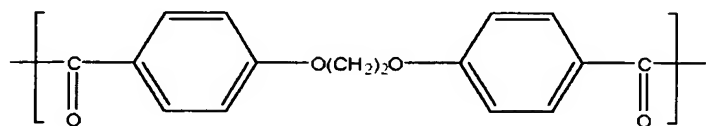
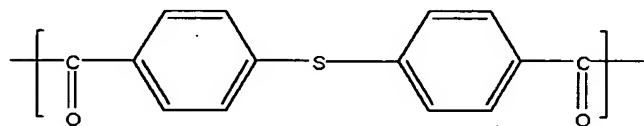
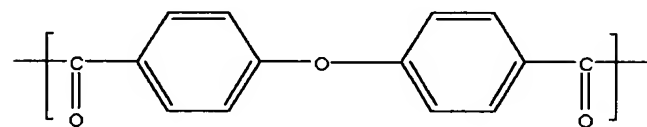
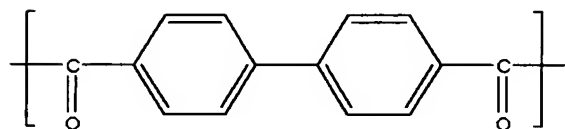
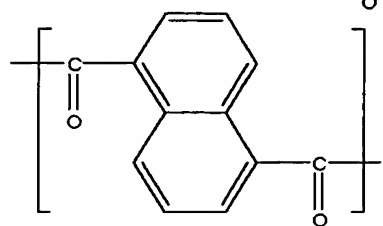
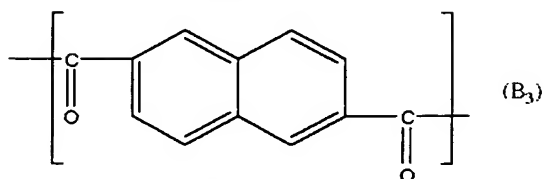
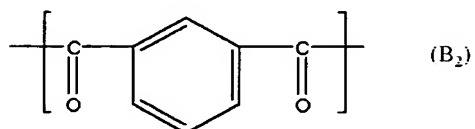
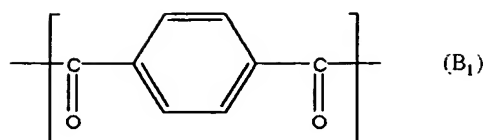




上記の繰り返し構造単位は、ハロゲン原子またはアルキル基で置換されているもよい。

#### 【0012】

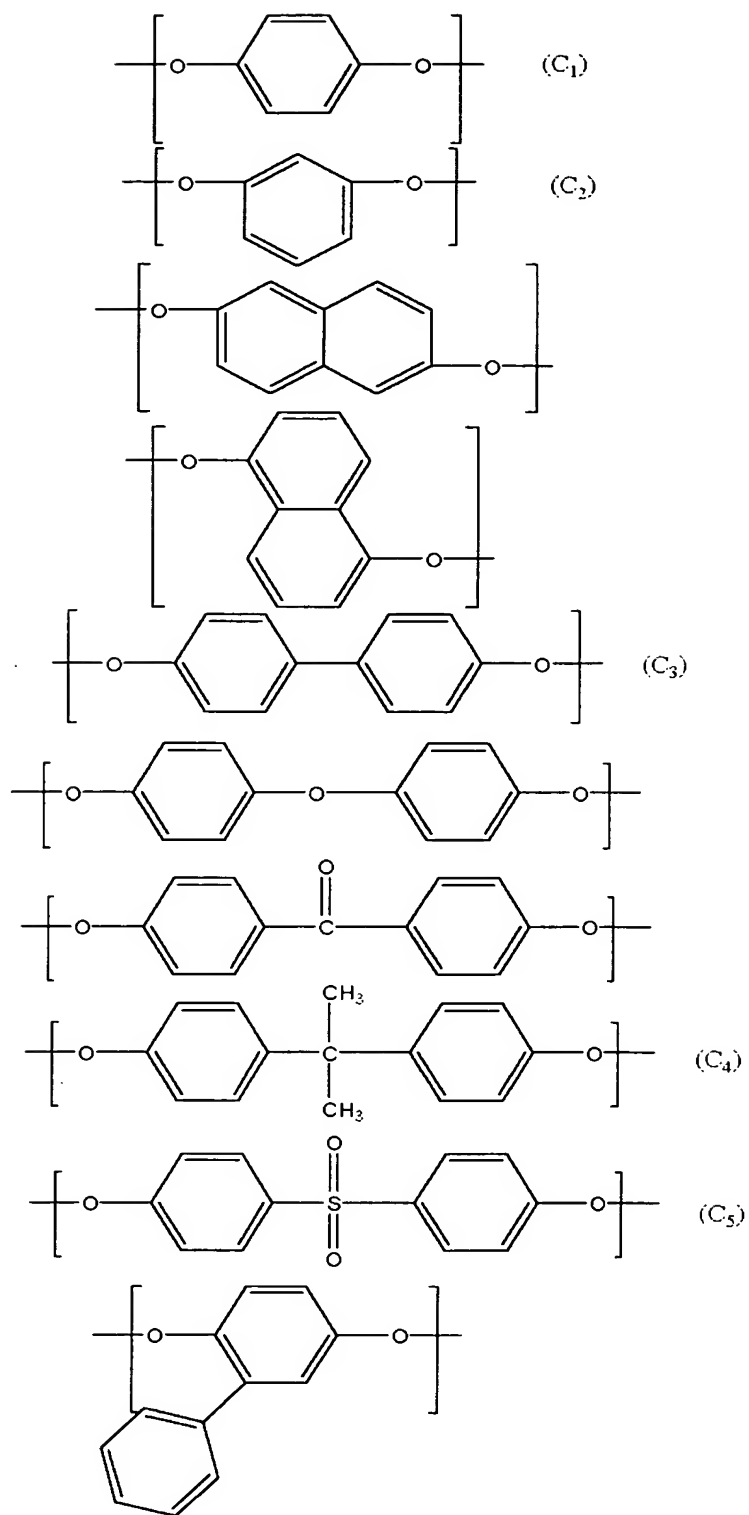
芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：



上記の繰り返し構造単位は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基で置換されていてもよい。

### 【0013】

芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位：



上記の繰り返し構造単位は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基で置換されているともよい。

なお、上記のアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、上記のアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましい。

#### 【0014】

耐熱性、機械物性のバランスから芳香族液晶ポリエステルは、前記A<sub>1</sub>式で表される繰返し単位を少なくとも30モル%含むことが好ましい。

繰返し構造単位の好ましい組み合わせとしては、例えば、下記(a)～(f)が挙げられる。

(a) : (A<sub>1</sub>)、(B<sub>1</sub>)、(C<sub>3</sub>)、または、(A<sub>1</sub>)、(B<sub>1</sub>)と(B<sub>2</sub>)の混合物、(C<sub>3</sub>)。

(b) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、(C<sub>3</sub>)の一部または全部を(C<sub>1</sub>)に置き換えたもの。

(c) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、(C<sub>3</sub>)の一部または全部を(C<sub>2</sub>)に置き換えたもの。

(d) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、(C<sub>3</sub>)の一部または全部を(C<sub>4</sub>)に置き換えたもの。

(e) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、(C<sub>3</sub>)の一部または全部を(C<sub>4</sub>)と(C<sub>5</sub>)の混合物に置き換えたもの。

(f) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、(A<sub>1</sub>)の一部を(A<sub>2</sub>)に置き換えたもの。

#### 【0015】

本発明に用いる芳香族液晶ポリエステルとしては、液晶性発現の観点から、p-ヒドロキシ安息香酸に由来する繰返し構造単位30～80mol%、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールAおよびビスフェノールSからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物に由来する繰返し構造単位10～35mol%、テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物に由来する繰返し構造単位10～35mol%からなることが好ましい。

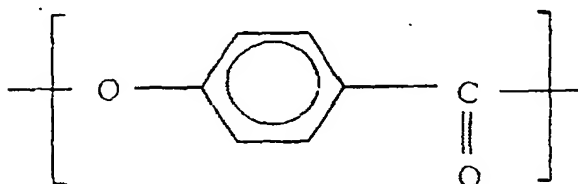
#### 【0016】

また、本発明に用いる芳香族液晶ポリエステルとしては、耐熱性の観点から、

p-ヒドロキシ安息香酸に由来する繰返し構造単位30~80mol%、ヒドロキノンおよび4,4'-ジヒドロキシビフェニルからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物に由来する繰返し構造単位10~35mol%、テレフタル酸およびイソフタル酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物に由来する繰返し構造単位10~35mol%からなることが好ましい。

### 【0017】

本発明で用いられる芳香族液晶ポリエステルは、耐熱性及び耐衝撃性のバランスから、下記式で表される繰返し単位を少なくとも30モル%含むことが好ましい。



また、芳香族液晶ポリエステルの重量平均分子量は、特に限定されないが、10000~50000であることが好ましい。

### 【0018】

本発明に用いる芳香族液晶ポリエステルの製造方法は、特に限定されないが、例えば、芳香族ヒドロキシカルボン酸および芳香族ジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種を過剰量の脂肪酸無水物によりアシル化してアシル化物を得、得られたアシル化物と、芳香族ヒドロキシカルボン酸および芳香族ジカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種とをエステル交換（重縮合）することにより熔融重合する方法が挙げられる。アシル化物としては、予めアシル化して得た脂肪酸エステルを用いてもよい。

### 【0019】

アシル化反応においては、脂肪酸無水物の添加量がフェノール性水酸基の1.0~1.2倍当量であることが好ましく、より好ましくは1.05~1.1倍当量である。脂肪酸無水物の添加量が1.0倍当量未満では、エステル交換（重縮

合) 時にアシル化物や芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸などが昇華し、反応系が閉塞し易い傾向があり、また、1.2倍当量を超える場合には、得られる芳香族液晶ポリエステルの着色が著しくなる傾向がある。

#### 【0020】

アシル化反応は、130～180℃で5分～10時間反応させることが好ましく、140～160℃で10分～3時間反応させることがより好ましい。

#### 【0021】

アシル化反応に使用される脂肪酸無水物は、特に限定されないが、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水吉草酸、無水ピバル酸、無水2エチルヘキサン酸、無水モノクロル酢酸、無水ジクロル酢酸、無水トリクロル酢酸、無水モノブromo酢酸、無水ジブromo酢酸、無水トリブromo酢酸、無水モノフルオロ酢酸、無水ジフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水 $\beta$ -ブromoプロピオン酸などが挙げられ、これらは2種類以上を混合して用いてもよい。価格と取り扱い性の観点から、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸が好ましく、より好ましくは、無水酢酸である。

#### 【0022】

エステル交換においては、アシル化物のアシル基がカルボキシル基の0.8～1.2倍当量であることが好ましい。

#### 【0023】

エステル交換は、130～400℃で0.1～50℃/分の割合で昇温しながら行なうことが好ましく、150～350℃で0.3～5℃/分の割合で昇温しながら行なうことがより好ましい。

#### 【0024】

アシル化して得た脂肪酸エステルとカルボン酸とをエステル交換させる際、平衡を移動させるため、副生する脂肪酸と未反応の脂肪酸無水物は、蒸発させるなどして系外へ留去することが好ましい。

#### 【0025】

なお、アシル化反応、エステル交換は、触媒の存在下に行なってもよい。該触

媒としては、従来からポリエステル重合用触媒として公知のものを使用することができ、例えば、酢酸マグネシウム、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、三酸化アンチモンなどの金属塩触媒、N,N-ジメチルアミノピリジン、N-メチルイミダゾールなどの有機化合物触媒などを挙げることができる。該触媒は、通常、モノマー類の投入時に投入され、アシル化後も除去することは必ずしも必要ではなく、該触媒を除去しない場合にはそのままエステル交換を行なうことができる。

#### 【0026】

エステル交換による重縮合は、通常、熔融重合により行なわれるが、熔融重合と固相重合とを併用してもよい。固相重合は、熔融重合工程からポリマーを抜き出し、その後、粉碎してパウダー状もしくはフレーク状にした後、公知の固相重合方法により行うことが好ましい。具体的には、例えば、窒素などの不活性雰囲気下、20～350℃で、1～30時間固相状態で熱処理する方法などが挙げられる。固相重合は、攪拌しながらでも、攪拌することなく静置した状態で行ってもよい。なお適当な攪拌機構を備えることにより熔融重合槽と固相重合槽とを同一の反応槽とすることもできる。固相重合後、得られた液晶ポリエステルは、公知の方法によりペレット化し、成形してもよい。

芳香族液晶ポリエステルの製造は、例えば、回分装置、連続装置等を用いて行うことができる。

#### 【0027】

本発明に使用される高誘電ファイラーは、比誘電率が下記式(1)及び(2)を満足するものである。

$$[(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}]_{\text{MAX}} \leq 0.03 \quad (1)$$

$$40 \leq \epsilon_{25} \leq 1000 \quad (2)$$

ここで、 $\epsilon_T$ は温度Tにおける高誘電ファイラーの比誘電率を表わし、Tは-20℃以上80℃以下である。

$\epsilon_{25}$ は温度25℃における高誘電ファイラーの比誘電率を表わす。

$[(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}]_{\text{MAX}}$ は比誘電率変化量 $(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}$ の絶対値の最大値を表わす。

高誘電フィラーは、比誘電率が下記式 (3) 及び (4) を満足するものであることが好ましい。

$$[(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}]_{\text{MAX}} \leq 0.01 \quad (3)$$

$$80 \leq \epsilon_{25} \leq 300 \quad (4)$$

ここで、 $\epsilon_T$ 、 $\epsilon_{25}$ 、 $[(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}]_{\text{MAX}}$ は前記と同じ意味を表わす。

#### 【0028】

高誘電フィラーとしては、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、BN、BaO、BeO、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、CaO、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、Na<sub>2</sub>O、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、SiC、 $\text{Si}_2\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、SrO、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等が挙げられ、通常、これらは2種以上を組み合わせ用いられる。

高誘電フィラーは、BaO、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ から選ばれる少なくとも2種類を組み合わせる高誘電フィラーであることが好ましく、BaO、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ から選ばれる少なくとも1種類と $\text{TiO}_2$ とを組み合わせるなり、 $\text{TiO}_2$ の割合が高誘電フィラー全体の10～50重量%であることがより好ましい。

高誘電フィラーの粒子径は、樹脂への分散性の観点から、10 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、2 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

#### 【0029】

高誘電フィラーの含有量は、樹脂100重量部に対して50～1200重量部の割合であることが好ましく、200～900重量部の割合であることがより好ましい。

50重量部未満では、樹脂組成物から得られるフィルムの誘電率を十分高くすることができない傾向があり、1200重量部を超えると、樹脂のバインダとしての効果が少なくなり、得られるフィルムが脆くなる傾向がある。

#### 【0030】

本発明の高誘電樹脂組成物は、さらに溶媒を含有していてもよい。

溶媒を添加する方法としては、高誘電フィラーと樹脂とを予め混合してから溶媒を添加する方法、樹脂を予め溶媒に溶解して樹脂溶液を得、該溶液を、必要に応じて、フィルターなどによってろ過して溶液中に含まれる微細な異物を除去し、その後、高誘電フィラーを添加する方法などが挙げられる。

溶媒を添加することにより、高濃度の高誘電フィラーを含有せしめることがで

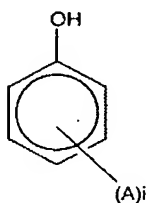


きる。

該溶媒は使用する樹脂に合わせて適宜選択され、樹脂を溶解できるものであれば、その種類は特に限定されるものではない。

#### 【0031】

樹脂として芳香族液晶ポリエステルを用いる場合、使用される溶媒は、常温または加熱下で芳香族液晶ポリエステルを溶解しやすいため、全溶媒量に対して、下記一般式(5)で示されるハロゲン置換フェノール化合物成分を30重量%以上含有することが好ましく、該フェノール化合物成分を60重量%以上含有することがより好ましく、実質的に100重量%の該フェノール化合物を溶媒として用いることが、他成分と混合する必要がないため、更に好ましい。



(5)

式中、Aは、ハロゲン原子を表わすか、トリハロゲン化メチル基を表わし、iは1～5の整数を表わす。iが2以上の場合、複数あるAは互いに同一でも異なっているもよいが、同一であることが好ましい。

#### 【0032】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。

ハロゲン原子がフッ素原子である一般式(5)の例としては、ペンタフルオロフェノール、テトラフルオロフェノール等が挙げられる。

ハロゲン原子が塩素原子である一般式(5)の例としては、o-クロロフェノール、p-クロロフェノールが挙げられ、溶解性の観点からp-クロロフェノールが好ましい。

トリハロゲン化メチル基のハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子が挙げられる。

トリハロゲン化メチル基のハロゲンがフッ素原子である一般式(5)の例としては、3,5-ビストリフルオロメチルフェノールが挙げられる。

該溶媒としては、価格と入手性の観点から、o-クロロフェノール、p-クロロフェノールなどの塩素置換フェノール化合物を30重量%以上含む溶媒が好ましく使用され、溶解性の観点から、p-クロロフェノールを30重量%以上含む溶媒がより好ましく使用される。

該溶媒中には、溶液の保存時または後述の流延時に芳香族液晶ポリエステルを析出させるものでなければ、ハロゲン置換フェノール化合物以外に他の成分を含有していてもよい。

含有していてもよい他の成分は、特に限定されるものではないが、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエタン等の塩素系化合物などが挙げられる。

#### 【0033】

本発明の高誘電樹脂組成物中、30重量%以上のハロゲン置換フェノール化合物(5)を含有する溶媒と芳香族液晶ポリエステルとの含有量の割合は、該溶媒100重量部に対して、芳香族液晶ポリエステル0.5~100重量部の割合であることが好ましく、作業性あるいは経済性の観点から、1~50重量部の割合であることがより好ましく、3~10重量部の割合であることがさらに好ましい。

0.5重量部未満では、生産効率が低下する傾向があり、100重量部を超えると溶解が困難になる傾向がある。

#### 【0034】

本発明の高誘電樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、シリカ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウムなどの無機フィラー、硬化エポキシ樹脂、架橋ベンゾグアナミン樹脂、架橋アクリルポリマーなどの有機フィラー、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルエーテル及びその変性物、ポリエーテルイミド等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂等の熱硬化性樹脂、シランカップリング剤、酸化防止剤

、紫外線吸収剤などの各種添加剤が一種または二種以上添加されていてもよい。

#### 【0035】

高誘電樹脂組成物が溶媒を含む場合、高誘電樹脂組成物から溶媒を除去させることにより高誘電樹脂フィルムを得ることができる。

高誘電樹脂フィルムの製法としては、例えば、溶媒を含む高誘電樹脂組成物を金属、ガラス等からなる表面平坦で均一な支持体上に流延し、その後、溶媒を除去する方法が挙げられる。

#### 【0036】

溶媒除去の方法は、特に限定されないが、溶媒の蒸発させることにより行うことが好ましい。溶媒を蒸発させる方法としては、加熱、減圧、通風などの方法が挙げられる。得られた高誘電樹脂フィルムには、更に熱処理を行ってもよい。

#### 【0037】

本発明の高誘電樹脂組成物から得られる高誘電樹脂フィルムは、誘電率が高く、誘電正接が小さいという特性を活かして、基盤内蔵コンデンサーやアンテナ等の情報通信機器などの用途に好適に使用し得る。

#### 【0038】

##### 【実施例】

以下、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明が実施例により限定されるものでないことは言うまでもない。

#### 【0039】

##### 実施例 1

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、p-ヒドロキシ安息香酸 141 g (1.02 モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 63.3 g (0.34 モル)、イソフタル酸 56.5 g (0.34 モル) 及び無水酢酸 191 g (1.87 モル)、を仕込んだ。反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で15分かけて150℃まで昇温し、温度を保持して3時間還流させた。

その後、留出する副生酢酸及び未反応の無水酢酸を留去しながら170分かけて320℃まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内

容物を取り出した。得られた固形分は室温まで冷却し、粗粉碎機で粉碎後、窒素雰囲気下 250℃で3時間保持し、固層で重合反応を進めた。

#### 【0040】

得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 0.4 g を、100 kg 荷重下、250℃で10分間、島津製作所（株）製フローテスタ CFT-500 を用いて圧縮成形し、厚さ 3 mm の円盤状の試験片を得た。この試験片を用いて、東洋製作所製の恒温恒湿機 ADVANTEC AGX 型により 85℃/85%RH・168 時間における吸水率を測定した結果、吸水率は 0.1% 以下であることを確認した。尚、島津製作所製の DSC-50 を用いて芳香族液晶ポリエステルの融点（液晶化温度）を測定したところ、融点は約 320℃であった。

#### 【0041】

上記工程により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 0.5 g を p-クロロフェノール 9.5 g に加え、更に、高誘電フィラーとして富士チタン工業製の NP0-S を 4.0 g 加えた。

NP0-S の温度  $T$  が  $-20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 80^{\circ}\text{C}$  の範囲における  $[(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}]$  の最大値は 0.01 以下であり、温度 25℃における比誘電率  $\epsilon_{25}$  は 100 であった。尚、高誘電フィラーの比誘電率の測定については、まず、高誘電フィラーを高温条件下で焼成させて、HP 製インピーダンスアナライザーより測定を行った。芳香族液晶ポリエステルと高誘電フィラーと p-クロロフェノールから成る溶液を 120℃に加熱した結果、完全に溶解し透明な溶液が得られた。この溶液をガラス支持体に流延し、ホットプレートにより設定温度 100℃ 1 時間溶媒を蒸発させた後、熱風式乾燥機により設定温度 250℃ 1 時間の条件で熱処理を行い、高誘電樹脂フィルムを得た。

得られた高誘電樹脂フィルムの比誘電率及び誘電正接について HP 製インピーダンスアナライザーにより測定した結果、比誘電率は 19.0、誘電正接は 0.002 であった（周波数：1GHz）。更に図 1 には、高誘電フィラー NP0-S の添加量と比誘電率及び誘電正接の関係を示す（周波数：1GHz）。

#### 【0042】

比較例 1

高誘電フィラーとして富士チタン工業製N4700を使用した以外は実施例と同様に高誘電フィルムを得た。ここで、N4700の温度 $T$ が $-20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 80^{\circ}\text{C}$ の範囲における比誘電率変化量  $[(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}]$  の最大値は0.26であり、温度 $25^{\circ}\text{C}$ における比誘電率 $\epsilon_{25}$ は550であった。

得られた高誘電樹脂フィルムの比誘電率及び誘電正接についてHP製インピーダンスアナライザーにより測定した結果、比誘電率は26.8、誘電正接は0.013であった（周波数：1GHz）。

#### 【0043】

##### 比較例 2

高誘電フィラーとして富士チタン工業製BT-335を使用した以外は実施例と同様に高誘電フィルムを得た。ここで、BT-335の温度範囲 $-20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 80^{\circ}\text{C}$ における比誘電率変化量  $[(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}]$  の最大値は0.027であり、温度 $25^{\circ}\text{C}$ における比誘電率 $\epsilon_{25}$ は1600であった。

得られた高誘電樹脂フィルムの比誘電率及び誘電正接についてHP製インピーダンスアナライザーにより測定した結果、比誘電率は33.0、誘電正接は0.024であった（周波数：1GHz）。

#### 【0044】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、誘電率が高く、且つ誘電正接が小さい高誘電樹脂フィルムを製造し得る樹脂組成物を提供することが可能となる。

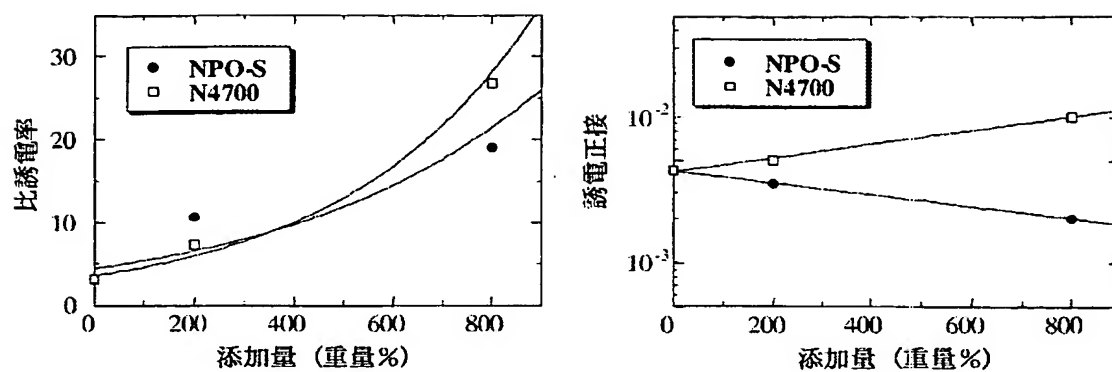
##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

高誘電フィラーの添加量と比誘電率及び誘電正接との関係を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

誘電率が高く、且つ誘電正接が小さい高誘電樹脂フィルムを製造し得る樹脂組成物を提供する。

【解決手段】

高誘電フィラーと樹脂とを含有してなり、高誘電フィラーの比誘電率が下記式（１）及び（２）を満足することを特徴とする高誘電樹脂組成物。

$$[(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}]_{\text{MAX}} \leq 0.03 \quad (1)$$

$$40 \leq \epsilon_{25} \leq 1000 \quad (2)$$

（式中、 $\epsilon_T$ は温度 $T$ における高誘電フィラーの比誘電率を表わし、 $T$ は $-20^{\circ}\text{C}$ 以上 $80^{\circ}\text{C}$ 以下であり、 $\epsilon_{25}$ は温度 $25^{\circ}\text{C}$ における高誘電フィラーの比誘電率を表わし、 $[(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}]_{\text{MAX}}$ は比誘電率変化量 $(\epsilon_T - \epsilon_{25}) / \epsilon_{25}$ の絶対値の最大値を表わす。）

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 2 1 5 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中心区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社